

Bulk radical vinyl monomer polymerisation giving low polydispersity prod. - using stirred reactor followed by non-stirred adiabatic plug flow tubular reactor

Patent number: DE4236058
Publication date: 1994-04-28
Inventor: BRANDSTETTER FRANZ DR (DE); THIELE REINER
PROF DR (DE); GAUSEPOHL HERMANN DR (DE)
Applicant: BASF AG (DE)
Classification:
- **international:** C08F2/02; C08F2/06; C08F12/08; C08F212/12;
C08F212/10
- **europaen:** C08F12/08, B01J19/18J, B01J19/24D8
Application number: DE19924236058 19921026
Priority number(s): DE19924236058 19921026

Abstract of DE4236058

Continuous radical bulk polymerisation of vinyl monomers opt. contg. small amts. of solvent and/or initiator is such that: (a) the starting mixt. is fed to a stirred or circulating reactor (2) where it is converted to a polymer content of 45-65 (esp. 50-60) wt.% before being passed to an adiabatically operated tubular reactor (5) in which an approx. plug flow dominates, the polymer content being increased to 65-90 (esp. 70-85) wt.% in this reactor (5), with the monomer fraction at outlet (6) being at least 10 wt.%; and (b) the polymer prodn. in stirred reactor (2) is at least 1.5 times that in tubular reactor (5) and the polymer soln. leaving reactor (5) is degassed without further reaction.
ADVANTAGE - Monomers such as styrene can be polymerised to high conversions with a high space-time yield.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 42 36 058 A 1**

⑤ Int. Cl.⁵:
C 08 F 2/02
// C08F 2/06, 12/08,
212/12, 212/10

⑳ Aktenzeichen: P 42 36 058.7
㉑ Anmeldetag: 26. 10. 92
㉒ Offenlegungstag: 28. 4. 94

DE 42 36 058 A 1

⑦① Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:
Brandstetter, Franz, Dr., 67435 Neustadt, DE;
Gausepohl, Hermann, Dr., 67112 Mutterstadt, DE;
Thiele, Reiner, Prof. Dr., 67663 Kaiserslautern, DE

⑥④ Verfahren zur radikalischen Massepolymerisation von Vinylmonomeren

⑤⑦ Kontinuierliches Verfahren zur radikalischen Massepolymerisation von Vinylmonomeren und deren Gemischen, die gegebenenfalls geringe Lösungsmittelanteile und/oder Initiatoren enthalten können, wobei das Zulaufgemisch in einem durchmischten Reaktor, der als Rührkessel oder Kreislaufreaktor ausgeführt ist, bis zu einem Polymermassenbruch von 45% bis 65% (vorzugsweise 50 bis 60%) umgesetzt wird und daß der Polymermassenbruch in einem nachgeschalteten adiabaten Rohrreaktor, in dem annähernd eine Pfropfenströmung herrscht, auf 65% bis 90% (vorzugsweise 70 bis 85%) getrieben wird, wobei der Monomermassenbruch am Austritt des adiabaten Rohrreaktors noch mindestens etwa 10% beträgt, daß die Polymerproduktion im durchmischten Reaktor mindestens das 1,5fache der Polymerproduktion im adiabaten Pfropfenstromreaktor beträgt und daß die den adiabaten Rohrreaktor verlassende Polymerlösung ohne wesentliche weitere Reaktion sofort entgast wird.

DE 42 36 058 A 1



Beschreibung

Es ist bekannt, daß die Polymerisation von Vinylmonomeren (z. B. Styrol) in Rührkesseln nur in kleinem Maßstab bei relativ niedriger Temperatur und bei kleinem Umsatz betrieben werden kann, weil Vermischung und Wärmeabfuhr sonst nicht beherrscht werden kann.

Man ist daher schon vor vielen Jahren dazu übergegangen, die Polymerisation in sog. Reaktionstürmen mit eingebauten Kühlschlangen zu betreiben. Solche Apparate haben aber eine ungünstige Hydrodynamik, die, zusammen mit dem vorgegebenen Temperaturprofil zu Produktion mit ungünstigen Eigenschaften führte. Die Kühlung war überdies nicht sehr effektiv. Da im übrigen die Entgasungstechnik (Entfernung der Restmonomeren) nicht beherrscht wurde, versuchte man, den Umsatz möglichst hoch zu treiben.

All dies hat zur Entwicklung sehr aufwendiger verfahrens- und anlagentechnischer Lösungen geführt. Einer der Gründe für diese Entwicklung war die auch heute noch allgemein herrschende Meinung, daß ausgeprägte Temperaturprofile die Molmasseverteilung stark verbreitern.

So hat man z. B. Anlagen in Form von Rührkesselkaskaden gebaut oder Kreislaufreaktoren mit großen spezifischen Kühlflächen konstruiert. Außerdem wurden für die Monomer-Entfernung verschiedene technische Lösungen entwickelt (z. B. Rohrbündelentgasungsapparate, Extruder mit Vakuummentgasungszonen u. a.), die auch mit gutem Erfolg benutzt werden.

Eine spezielle Lösung für die Massepolymerisation von Vinylmonomeren besteht in einem Kreislaufreaktor, dem ein gekühlter Rohrreaktor nachgeschaltet ist. Die Umsatzbereiche im Kreislaufreaktor und im Rohrreaktor sowie die Temperaturprofile im Rohrreaktor und in den Rohren eines nachzuschaltenden Entgasungsapparates sind jedoch (z. T. aus prozeßtechnischen Zwängen heraus) so ungünstig, daß das Endprodukt eine molekulare Uneinheitlichkeit (P_w/P_n^{-1}) von etwa 2 besitzt. Die Einmischung eines Inhibitors vor dem Entgasungsapparat entschärft das Problem, hat aber wesentliche andere Nachteile.

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung eines kontinuierlich betreibbaren Verfahrens zur radikalischen Massepolymerisation von Vinylmonomeren in einem Kreislaufreaktor mit nachgeschaltetem Rohrreaktor, das auf der Erkenntnis beruht, daß in einem relativ breiten Umsatzgebiet im Bereich hoher Umsätze bei adiabater Reaktionsführung in einem Rohrreaktor keine nennenswerte Verbreiterung der Molmasseverteilung auftritt. Diese Erkenntnis ermöglicht, zusammen mit einer fortgeschrittenen Entgasungstechnik, den Einsatz eines Kreislaufreaktors mit großer Kühlfläche, wobei ein adiabatisch betriebener Rohrreaktor nachgeschaltet ist.

Das Verfahrensrecht ist in der Figur dargestellt. Das Zulaufgemisch (Monomere, bis zu 20% Lösungsmittel und gegebenenfalls Initiator) wird einem rückvermischten Reaktor zugeführt (1), der als Rührkessel oder als Kreislaufreaktor (2) gestaltet sein kann, wobei im letzteren Fall der Kreislauf des Kreislaufreaktors z. B. mit einer Zahnradpumpe 3 aufrechterhalten wird. Der Polymermassenbruch am Ende dieses Reaktors beträgt etwa 45 bis 65, vorzugsweise 50 bis 60%. Die den durchmischten Reaktor über das Druckhalteventil 4 verlassende Polymerlösung gelangt in einen im wesentlichen adiabatisch betriebenen Rohrreaktor 5, in dem annähernd eine Pfropfenströmung realisiert wird, wobei dieser Reaktor

vorzugsweise keine bewegten Teile besitzt. Der Rohrreaktor kann z. B. so gestaltet werden, daß an seinem Ablauf eine Lochplatte 6 angebracht ist, aus deren Bohrungen die hochviskose Polymerlösung in Form von Stromfäden direkt in eine Vakuumkammer 7 eintritt. Der Polymermassenbruch am Austritt des adiabaten Rohrreaktors beträgt 65 bis 90, vorzugsweise 70 bis 85%, wobei der Monomermassenbruch noch mindestens 10% beträgt. Der Füllstand des Sumpfes der Vakuumkammer 8 kann z. B. über die Drehzahl einer Zahnradpumpe 9 gesteuert werden. Die aus der Vakuumkammer geförderte, weitgehend entgaste Polymer-schmelze 19 kann bei Bedarf in einer zweiten Entgasungsstufe auf den geforderten Restgehalt an flüchtigen Bestandteilen gebracht oder direkt dem üblichen Verarbeitungsgang (Extrudieren, Granulieren) zugeführt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat u. a. folgende Vorteile:

Es wird bei hohem Umsatz eine hohe Raum-Zeit-Ausbeute erzielt; die Produkte weisen eine geringe molekulare Uneinheitlichkeit auf; bei Copolymeren wird zusätzlich hohe chemische Einheitlichkeit erreicht.

Das Verfahren zeichnet sich außerdem durch einen sehr geringen Energiebedarf und relativ geringe Investitions- und Betriebskosten aus.

Ausführungsbeispiele

Für die in der nachstehenden Tabelle zusammengefaßten Beispiele wurde eine Vorrichtung nach der Figur benutzt; die Abmessungen und durchgesetzten Mengen sind unmittelbar über die Angaben zur Verweilzeit bzw. Raum-Zeit-Ausbeute korreliert.

Beispiel 1

Durchmischter Reaktor

- Zulaufgemisch reines Styren
- mittlere Verweilzeit 1,5 h
- Temperatur 160°C
- Polymermassenbruch 0,602
- massenmittlerer Polymerisationsgrad 2900
- molekulare Uneinheitlichkeit 1,0

Adiabater Rohrreaktor

- mittlere Verweilzeit 0,20 h
- Austrittstemperatur 234°C
- Polymermassenbruch am Austritt 0,817
- massenmittlerer Polymerisationsgrad am Austritt 2740
- molekulare Uneinheitlichkeit am Austritt 1,0
- Monomermassenbruch am Austritt 0,183

Beispiel 2

Durchmischter Reaktor

- Zulaufgemisch reines Styren
- mittlere Verweilzeit 4 h
- Temperatur 140°C
- Polymermassenbruch 0,615
- massenmittlerer Polymerisationsgrad 3670
- molekulare Uneinheitlichkeit 1,0

Adiabater Rohrreaktor



- mittlere Verweilzeit 0,55 h
- Austrittstemperatur 237°C
- Polymermassenbruch am Austritt 0,896
- massenmittlerer Polymerisationsgrad am Austritt 3340
- molekulare Uneinheitlichkeit am Austritt 1,1
- Monomermassenbruch am Austritt 0,104

Beispiel 3

Durchmischer Reaktor

- Zulaufgemisch
- 6 Masse-% Ethylbenzen
- 94 Masse-% Styren
- mittlere Verweilzeit 2 h
- Temperatur 167°C
- Polymermassenbruch 0,632
- massenmittlerer Polymerisationsgrad 2480
- molekulare Uneinheitlichkeit 1,0

Adiabater Rohrreaktor

- mittlere Verweilzeit 0,35 h
- Austrittstemperatur 237°C
- Polymermassenbruch am Austritt 0,835
- massenmittlerer Polymerisationsgrad am Austritt 2280
- molekulare Uneinheitlichkeit am Austritt 1,1
- Monomermassenbruch am Austritt 0,1

Beispiel 4

Durchmischer Reaktor

- Zulaufgemisch
- 10 Masse-% Ethylbenzen
- 90 Masse-% Styren
- mittlere Verweilzeit 2,2 h
- Temperatur 170°C
- Polymermassenbruch 0,608
- massenmittlerer Polymerisationsgrad 2160
- molekulare Uneinheitlichkeit 1,0

Adiabater Rohrreaktor

- mittlere Verweilzeit 0,35 h
- Austrittstemperatur 225°C
- Polymermassenbruch am Austritt 0,767
- massenmittlerer Polymerisationsgrad am Austritt 2020
- molekulare Uneinheitlichkeit am Austritt 1,1
- Monomermassenbruch am Austritt 0,133

Beispiel 5

Durchmischer Reaktor

- Zulaufgemisch
- 12 Masse-% Ethylbenzen
- 88 Masse-% Styren
- mittlere Verweilzeit 2,9 h
- Temperatur 167°C
- Polymermassenbruch 0,601
- massenmittlerer Polymerisationsgrad 2140

- molekulare Uneinheitlichkeit 1,0

Adiabater Rohrreaktor

- 5 — mittlere Verweilzeit 0,5 h
- Austrittstemperatur 223°C
- Polymermassenbruch am Austritt 0,763
- massenmittlerer Polymerisationsgrad 1980
- molekulare Uneinheitlichkeit 1,1
- 10 — Monomermassenbruch am Austritt 0,117

Beispiel 6

Durchmischer Reaktor

- 15 — Zulaufgemisch
- 12 Masse-% Ethylbenzen
- 88 Masse-% Styren und Acrylnitril im Masseverhältnis 2,5:1 (annähernd azeotrop)
- 20 — mittlere Verweilzeit 1,3 h
- Temperatur 160°C
- Polymermassenbruch 0,633
- massenmittlerer Polymerisationsgrad 1660
- molekulare Uneinheitlichkeit 1,0

Adiabater Rohrreaktor

- 25 — mittlere Verweilzeit 0,12 h
- Austrittstemperatur 208°C
- 30 — Polymermassenbruch am Austritt 0,74
- massenmittlerer Polymerisationsgrad 1560
- molekulare Uneinheitlichkeit 1,1
- Monomermassenbruch am Austritt 0,14

Beispiel 7

Durchmischer Reaktor

- 40 — Zulaufgemisch
- 12 Masse-% Ethylbenzen
- 88 Masse-% Styren und Acrylnitril im Masseverhältnis 2,33:1 (schwach, nichtazeotrop, Acrylnitril im Überschuß)
- 45 — mittlere Verweilzeit 1,3 h
- Temperatur $T = 160^{\circ}\text{C}$
- Polymermassenbruch $y_p = 0,636$
- massenmittlerer Polymerisationsgrad 1630
- molekulare Uneinheitlichkeit 1,0
- 50 — mittlere Zusammensetzung $X_B = 0,451$

Adiabater Rohrreaktor

- 55 — mittlere Verweilzeit 0,12 h
- Austrittstemperatur 209°C
- Polymermassenbruch am Austritt 0,75
- massenmittlerer Polymerisationsgrad 1527
- molekulare Uneinheitlichkeit 1,13
- mittlere Zusammensetzung $X_B = 0,452$
- 60 — Monomermassenbruch am Austritt 0,13

Beispiel 8

Durchmischer Reaktor

- 65 — Zulaufgemisch
- 10 Masse-% Ethylbenzen
- 90 Masse-% Styren und Acrylnitril im Massever-



hältnis 3 : 1 (schwach, nichtazeotrop, Styren im Überschuß)

- mittlere Verweilzeit 1,2 h
- Temperatur 160°C
- Polymermassenbruch 0,637
- massenmittlerer Polymerisationsgrad 1820
- molekulare Uneinheitlichkeit 1,0
- mittlere Zusammensetzung $X_B = 0,409$

Adiabater Rohrreaktor

- mittlere Verweilzeit 0,12 h
- Austrittstemperatur 214°C
- Polymermassenbruch am Austritt 0,76
- massenmittlerer Polymerisationsgrad 1690
- molekulare Uneinheitlichkeit 1,15
- mittlere Zusammensetzung $X_B = 0,408$
- Monomermassenbruch am Austritt 0,14

Beispiel 9

Durchmischter Reaktor

- Zulaufgemisch reines Styren mit 0,01 Masse-% DBPO
- mittlere Verweilzeit 1,5 h
- Temperatur 160°C
- Polymermassenbruch 0,630
- massenmittlerer Polymerisationsgrad 2960
- molekulare Uneinheitlichkeit 0,98

Adiabater Rohrreaktor

- mittlere Verweilzeit 0,20 h
- Austrittstemperatur 229°C
- Polymermassenbruch am Austritt 0,828
- massenmittlerer Polymerisationsgrad am Austritt 2820
- molekulare Uneinheitlichkeit am Austritt 1,0
- Monomermassenbruch am Austritt 0,172

Beispiel 10

Durchmischter Reaktor

- Zulaufgemisch reines Styren mit 0,04 Masse-% DBPO
- mittlere Verweilzeit 1 h
- Temperatur 165°C
- Polymermassenbruch 0,648
- massenmittlerer Polymerisationsgrad 2760
- molekulare Uneinheitlichkeit 0,973

Adiabater Rohrreaktor

- mittlere Verweilzeit 0,16 h
- Austrittstemperatur 238°C
- Polymermassenbruch am Austritt 0,861
- massenmittlerer Polymerisationsgrad am Austritt 2640
- molekulare Uneinheitlichkeit am Austritt 1,0
- Monomermassenbruch am Austritt 0,139

Patentanspruch

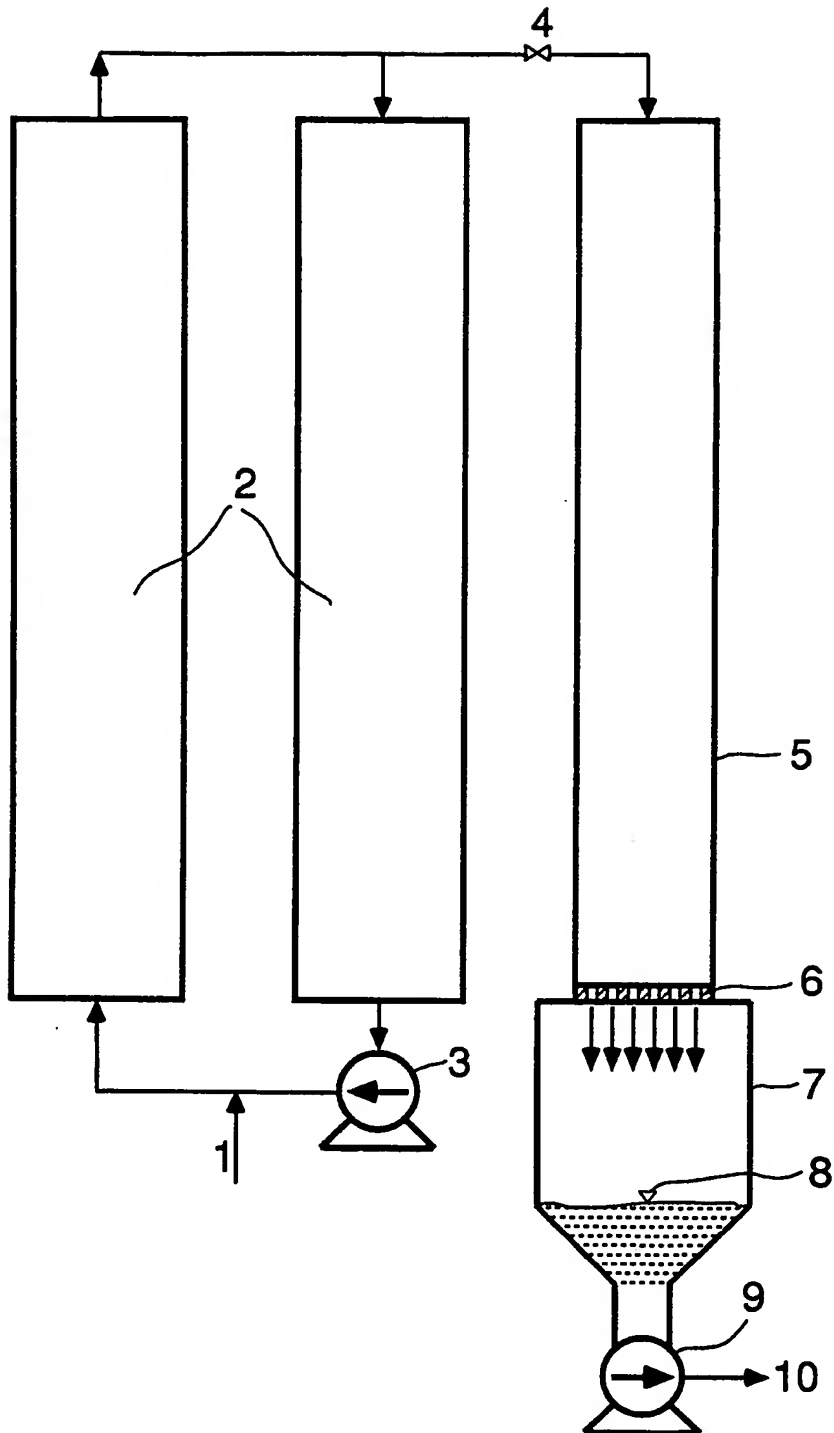
Kontinuierliches Verfahren zur radikalischen Mass Sepolymerisation von Vinylmonomeren und deren

Gemischen, die gegebenenfalls geringe Lösungsmittelanteile und/oder Initiatoren enthalten können, dadurch gekennzeichnet, daß das Zulaufgemisch in einem durchmischten Reaktor, der als Rührkessel oder Kreislaufreaktor ausgeführt ist, bis zu einem Polymermassenbruch von 45% bis 65% (vorzugsweise 50 bis 60%) umgesetzt wird und daß der Polymermassenbruch in einem nachgeschalteten adiabaten Rohrreaktor, in dem annähernd eine Pfropfenströmung herrscht, auf 65% bis 90% (vorzugsweise 70 bis 85%) getrieben wird, wobei der Monomermassenbruch am Austritt des adiabaten Rohrreaktors noch mindestens etwa 10% beträgt, daß die Polymerproduktion im durchmischten Reaktor mindestens des 1,5fachen der Polymerproduktion im adiabaten Pfropfenstromreaktor beträgt und daß die den adiabaten Rohrreaktor verlassende Polymerlösung ohne wesentliche weitere Reaktion sofort entgast wird.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen



- Leerseite -





⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 42 36 058 A 1**

⑤ Int. Cl. 5:
C 08 F 2/02
// C 08 F 2/06, 12/08,
212/12, 212/10

⑳ Aktenzeichen: P 42 36 058.7
㉑ Anmeldetag: 26. 10. 92
㉒ Offenlegungstag: 28. 4. 94

DE 42 36 058 A 1

㉓ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉔ Erfinder:
Brandstetter, Franz, Dr., 67435 Neustadt, DE;
Gausepohl, Hermann, Dr., 67112 Mutterstadt, DE;
Thiele, Reiner, Prof. Dr., 67663 Kaiserslautern, DE

⑤④ Verfahren zur radikalischen Massepolymerisation von Vinylmonomeren

⑤⑤ Kontinuierliches Verfahren zur radikalischen Massepolymerisation von Vinylmonomeren und deren Gemischen, die gegebenenfalls geringe Lösungsmittelanteile und/oder Initiatoren enthalten können, wobei das Zulaufgemisch in einem durchmischten Reaktor, der als Rührkessel oder Kreislaufreaktor ausgeführt ist, bis zu einem Polymermassenbruch von 45% bis 65% (vorzugsweise 50 bis 60%) umgesetzt wird und daß der Polymermassenbruch in einem nachgeschalteten adiabaten Rohrreaktor, in dem annähernd eine Pfropfenströmung herrscht, auf 65% bis 90% (vorzugsweise 70 bis 85%) getrieben wird, wobei der Monomermassenbruch am Austritt des adiabaten Rohrreaktors noch mindestens etwa 10% beträgt, daß die Polymerproduktion im durchmischten Reaktor mindestens das 1,5fache der Polymerproduktion im adiabaten Pfropfenstromreaktor beträgt und daß die den adiabaten Rohrreaktor verlassende Polymerlösung ohne wesentliche weitere Reaktion sofort entgast wird.

DE 42 36 058 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 03. 94 408 017/328

5/35



Beschreibung

Es ist bekannt, daß die Polymerisation von Vinylmonomeren (z. B. Styrol) in Rührkesseln nur in kleinem Maßstab bei relativ niedriger Temperatur und bei kleinem Umsatz betrieben werden kann, weil Vermischung und Wärmeabfuhr sonst nicht beherrscht werden kann.

Man ist daher schon vor vielen Jahren dazu übergegangen, die Polymerisation in sog. Reaktionstürmen mit eingebauten Kühlschlangen zu betreiben. Solche Apparate haben aber eine ungünstige Hydrodynamik, die, zusammen mit dem vorgegebenen Temperaturprofil zu Produktion mit ungünstigen Eigenschaften führte. Die Kühlung war überdies nicht sehr effektiv. Da im übrigen die Entgasungstechnik (Entfernung der Restmonomeren) nicht beherrscht wurde, versuchte man, den Umsatz möglichst hoch zu treiben.

All dies hat zur Entwicklung sehr aufwendiger verfahrens- und anlagentechnischer Lösungen geführt. Einer der Gründe für diese Entwicklung war die auch heute noch allgemein herrschende Meinung, daß ausgeprägte Temperaturprofile die Molmasseverteilung stark verbreitern.

So hat man z. B. Anlagen in Form von Rührkesselkaskaden gebaut oder Kreislaufreaktoren mit großen spezifischen Kühlflächen konstruiert. Außerdem wurden für die Monomer-Entfernung verschiedene technische Lösungen entwickelt (z. B. Rohrbündelentgasungsapparate, Extruder mit Vakuumentgasungszonen u. a.), die auch mit gutem Erfolg benutzt werden.

Eine spezielle Lösung für die Massepolymerisation von Vinylmonomeren besteht in einem Kreislaufreaktor, dem ein gekühlter Rohrreaktor nachgeschaltet ist. Die Umsatzbereiche im Kreislaufreaktor und im Rohrreaktor sowie die Temperaturprofile im Rohrreaktor und in den Rohren eines nachzuschaltenden Entgasungsapparates sind jedoch (z. T. aus prozeßtechnischen Zwängen heraus) so ungünstig, daß das Endprodukt eine molekulare Uneinheitlichkeit (P_w/P_n^{-1}) von etwa 2 besitzt. Die Einmischung eines Inhibitors vor dem Entgasungsapparat entschärft das Problem, hat aber wesentliche andere Nachteile.

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung eines kontinuierlich betreibbaren Verfahrens zur radikalischen Massepolymerisation von Vinylmonomeren in einem Kreislaufreaktor mit nachgeschaltetem Rohrreaktor, das auf der Erkenntnis beruht, daß in einem relativ breiten Umsatzgebiet im Bereich hoher Umsätze bei adiabater Reaktionsführung in einem Rohrreaktor keine nennenswerte Verbreiterung der Molmasseverteilung auftritt. Diese Erkenntnis ermöglicht, zusammen mit einer fortgeschrittenen Entgasungstechnik, den Einsatz eines Kreislaufreaktors mit großer Kühlfläche, wobei ein adiabatisch betriebener Rohrreaktor nachgeschaltet ist.

Das Verfahrensrecht ist in der Figur dargestellt. Das Zulaufgemisch (Monomere, bis zu 20% Lösungsmittel und gegebenenfalls Initiator) wird einem rückvermischten Reaktor zugeführt (1), der als Rührkessel oder als Kreislaufreaktor (2) gestaltet sein kann, wobei im letzteren Fall der Kreislauf des Kreislaufreaktors z. B. mit einer Zahnradpumpe 3 aufrechterhalten wird. Der Polymermassenbruch am Ende dieses Reaktors beträgt etwa 45 bis 65, vorzugsweise 50 bis 60%. Die den durchmischten Reaktor über das Druckhalteventil 4 verlassende Polymerlösung gelangt in einen im wesentlichen adiabatisch betriebenen Rohrreaktor 5, in dem annähernd eine Pfropfenströmung realisiert wird, wobei dieser Reaktor

vorzugsweise keine bewegten Teile besitzt. Der Rohrreaktor kann z. B. so gestaltet werden, daß an seinem Ablauf eine Lochplatte 6 angebracht ist, aus deren Bohrungen die hochviskose Polymerlösung in Form von Stromfäden direkt in eine Vakuumkammer 7 eintritt. Der Polymermassenbruch am Austritt des adiabaten Rohrreaktors beträgt 65 bis 90, vorzugsweise 70 bis 85%, wobei der Monomermassenbruch noch mindestens 10% beträgt. Der Füllstand des Sumpfes der Vakuumkammer 8 kann z. B. über die Drehzahl einer Zahnradpumpe 9 gesteuert werden. Die aus der Vakuumkammer geförderte, weitgehend entgaste Polymer-schmelze 19 kann bei Bedarf in einer zweiten Entgasungsstufe auf den geforderten Restgehalt an flüchtigen Bestandteilen gebracht oder direkt dem üblichen Verarbeitungsgang (Extrudieren, Granulieren) zugeführt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat u. a. folgende Vorteile:

Es wird bei hohem Umsatz eine hohe Raum-Zeit-Ausbeute erzielt; die Produkte weisen eine geringe molekulare Uneinheitlichkeit auf; bei Copolymeren wird zusätzlich hohe chemische Einheitlichkeit erreicht.

Das Verfahren zeichnet sich außerdem durch einen sehr geringen Energiebedarf und relativ geringe Investitions- und Betriebskosten aus.

Ausführungsbeispiele

Für die in der nachstehenden Tabelle zusammengefaßten Beispiele wurde eine Vorrichtung nach der Figur benutzt; die Abmessungen und durchgesetzten Mengen sind unmittelbar über die Angaben zur Verweilzeit bzw. Raum-Zeit-Ausbeute korreliert.

Beispiel 1

Durchmischter Reaktor

- Zulaufgemisch reines Styren
- mittlere Verweilzeit 1,5 h
- Temperatur 160°C
- Polymermassenbruch 0,602
- massenmittlerer Polymerisationsgrad 2900
- molekulare Uneinheitlichkeit 1,0

Adiabater Rohrreaktor

- mittlere Verweilzeit 0,20 h
- Austrittstemperatur 234°C
- Polymermassenbruch am Austritt 0,817
- massenmittlerer Polymerisationsgrad am Austritt 2740
- molekulare Uneinheitlichkeit am Austritt 1,0
- Monomermassenbruch am Austritt 0,183

Beispiel 2

Durchmischter Reaktor

- Zulaufgemisch reines Styren
- mittlere Verweilzeit 4 h
- Temperatur 140°C
- Polymermassenbruch 0,615
- massenmittlerer Polymerisationsgrad 3670
- molekulare Uneinheitlichkeit 1,0

Adiabater Rohrreaktor



- mittlere Verweilzeit 0,55 h
- Austrittstemperatur 237°C
- Polymermassenbruch am Austritt 0,896
- massenmittlerer Polymerisationsgrad am Austritt 3340
- molekulare Uneinheitlichkeit am Austritt 1,1
- Monomermassenbruch am Austritt 0,104

Beispiel 3

Durchmischter Reaktor

- Zulaufgemisch
- 6 Masse-% Ethylbenzen
- 94 Masse-% Styren
- mittlere Verweilzeit 2 h
- Temperatur 167°C
- Polymermassenbruch 0,632
- massenmittlerer Polymerisationsgrad 2480
- molekulare Uneinheitlichkeit 1,0

Adiabater Rohrreaktor

- mittlere Verweilzeit 0,35 h
- Austrittstemperatur 237°C
- Polymermassenbruch am Austritt 0,835
- massenmittlerer Polymerisationsgrad am Austritt 2280
- molekulare Uneinheitlichkeit am Austritt 1,1
- Monomermassenbruch am Austritt 0,1

Beispiel 4

Durchmischter Reaktor

- Zulaufgemisch
- 10 Masse-% Ethylbenzen
- 90 Masse-% Styren
- mittlere Verweilzeit 2,2 h
- Temperatur 170°C
- Polymermassenbruch 0,608
- massenmittlerer Polymerisationsgrad 2160
- molekulare Uneinheitlichkeit 1,0

Adiabater Rohrreaktor

- mittlere Verweilzeit 0,35 h
- Austrittstemperatur 225°C
- Polymermassenbruch am Austritt 0,767
- massenmittlerer Polymerisationsgrad am Austritt 2020
- molekulare Uneinheitlichkeit am Austritt 1,1
- Monomermassenbruch am Austritt 0,133

Beispiel 5

Durchmischter Reaktor

- Zulaufgemisch
- 12 Masse-% Ethylbenzen
- 88 Masse-% Styren
- mittlere Verweilzeit 2,9 h
- Temperatur 167°C
- Polymermassenbruch 0,601
- massenmittlerer Polymerisationsgrad 2140

- molekulare Uneinheitlichkeit 1,0

Adiabater Rohrreaktor

- 5 — mittlere Verweilzeit 0,5 h
- Austrittstemperatur 223°C
- Polymermassenbruch am Austritt 0,763
- massenmittlerer Polymerisationsgrad 1980
- molekulare Uneinheitlichkeit 1,1
- 10 — Monomermassenbruch am Austritt 0,117

Beispiel 6

Durchmischter Reaktor

- 15 — Zulaufgemisch
- 12 Masse-% Ethylbenzen
- 88 Masse-% Styren und Acrylnitril im Masseverhältnis 2,5:1 (annähernd azeotrop)
- 20 — mittlere Verweilzeit 1,3 h
- Temperatur 160°C
- Polymermassenbruch 0,633
- massenmittlerer Polymerisationsgrad 1660
- molekulare Uneinheitlichkeit 1,0

Adiabater Rohrreaktor

- 25 — mittlere Verweilzeit 0,12 h
- Austrittstemperatur 208°C
- 30 — Polymermassenbruch am Austritt 0,74
- massenmittlerer Polymerisationsgrad 1560
- molekulare Uneinheitlichkeit 1,1
- Monomermassenbruch am Austritt 0,14

Beispiel 7

Durchmischter Reaktor

- 40 — Zulaufgemisch
- 12 Masse-% Ethylbenzen
- 88 Masse-% Styren und Acrylnitril im Masseverhältnis 2,33:1 (schwach, nichtazeotrop, Acrylnitril im Überschuß)
- 45 — mittlere Verweilzeit 1,3 h
- Temperatur $T = 160^{\circ}\text{C}$
- Polymermassenbruch $y_p = 0,636$
- massenmittlerer Polymerisationsgrad 1630
- molekulare Uneinheitlichkeit 1,0
- 50 — mittlere Zusammensetzung $X_B = 0,451$

Adiabater Rohrreaktor

- 55 — mittlere Verweilzeit 0,12 h
- Austrittstemperatur 209°C
- Polymermassenbruch am Austritt 0,75
- massenmittlerer Polymerisationsgrad 1527
- molekulare Uneinheitlichkeit 1,13
- mittlere Zusammensetzung $X_B = 0,452$
- 60 — Monomermassenbruch am Austritt 0,13

Beispiel 8

Durchmischter Reaktor

- 65 — Zulaufgemisch
- 10 Masse-% Ethylbenzen
- 90 Masse-% Styren und Acrylnitril im Massever-



hältnis 3 : 1 (schwach, nichtazeotrop, Styren im Überschuß)

- mittlere Verweilzeit 1,2 h
- Temperatur 160°C
- Polymermassenbruch 0,637
- massenmittlerer Polymerisationsgrad 1820
- molekulare Uneinheitlichkeit 1,0
- mittlere Zusammensetzung $X_B = 0,409$

Adiabater Rohrreaktor

- mittlere Verweilzeit 0,12 h
- Austrittstemperatur 214°C
- Polymermassenbruch am Austritt 0,76
- massenmittlerer Polymerisationsgrad 1690
- molekulare Uneinheitlichkeit 1,15
- mittlere Zusammensetzung $X_B = 0,408$
- Monomermassenbruch am Austritt 0,14

Beispiel 9

Durchmischter Reaktor

- Zulaufgemisch reines Styren mit 0,01 Masse-% DBPO
- mittlere Verweilzeit 1,5 h
- Temperatur 160°C
- Polymermassenbruch 0,630
- massenmittlerer Polymerisationsgrad 2960
- molekulare Uneinheitlichkeit 0,98

Adiabater Rohrreaktor

- mittlere Verweilzeit 0,20 h
- Austrittstemperatur 229°C
- Polymermassenbruch am Austritt 0,828
- massenmittlerer Polymerisationsgrad am Austritt 2820
- molekulare Uneinheitlichkeit am Austritt 1,0
- Monomermassenbruch am Austritt 0,172

Beispiel 10

Durchmischter Reaktor

- Zulaufgemisch reines Styren mit 0,04 Masse-% DBPO
- mittlere Verweilzeit 1 h
- Temperatur 165°C
- Polymermassenbruch 0,648
- massenmittlerer Polymerisationsgrad 2760
- molekulare Uneinheitlichkeit 0,973

Adiabater Rohrreaktor

- mittlere Verweilzeit 0,16 h
- Austrittstemperatur 238°C
- Polymermassenbruch am Austritt 0,861
- massenmittlerer Polymerisationsgrad am Austritt 2640
- molekulare Uneinheitlichkeit am Austritt 1,0
- Monomermassenbruch am Austritt 0,139

Patentanspruch

Kontinuierliches Verfahren zur radikalischen Mass Sepolymerisation von Vinylmonomeren und deren

Gemischen, die gegebenenfalls geringe Lösungsmittelanteile und/oder Initiatoren enthalten können, dadurch gekennzeichnet, daß das Zulaufgemisch in einem durchmischten Reaktor, der als Rührkessel oder Kreislaufreaktor ausgeführt ist, bis zu einem Polymermassenbruch von 45% bis 65% (vorzugsweise 50 bis 60%) umgesetzt wird und daß der Polymermassenbruch in einem nachgeschalteten adiabaten Rohrreaktor, in dem annähernd eine Pfropfenströmung herrscht, auf 65% bis 90% (vorzugsweise 70 bis 85%) getrieben wird, wobei der Monomermassenbruch am Austritt des adiabaten Rohrreaktors noch mindestens etwa 10% beträgt, daß die Polymerproduktion im durchmischten Reaktor mindestens des 1,5fachen der Polymerproduktion im adiabaten Pfropfenstromreaktor beträgt und daß die den adiabaten Rohrreaktor verlassende Polymerlösung ohne wesentliche weitere Reaktion sofort entgast wird.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen



- Leerseite -

